

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11199656 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.
C08G 61/02
C07C 39/17
C08G 59/32
C08G 59/62
C08L 63/00
// C08G 14/04

(21) Application number: **10014753**

(22) Date of filing: **12 . 01 . 93**

(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **AKATSUKA YASUMASA**
NAKAYAMA KOJI
OSHIMI KATSUHIKO

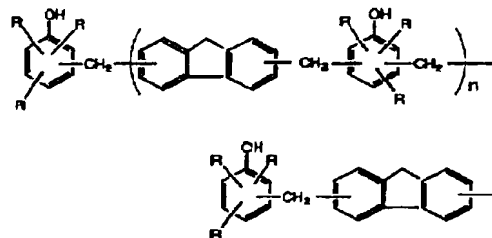
(54) **NOVOLAK RESIN, EPOXY RESIN, EPOXY RESIN
COMPOSITION AND CURED PRODUCT
THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novolak resin giving cured products having excellent heat resistance and water resistance, and to provide an epoxy resin giving cured products having excellent heat resistance and water resistance.

SOLUTION: A novolak resin having a structure in which fluorene skeletons are condensed with phenol compounds through methylene groups. An epoxy resin obtained by subjecting the novolak resin to a glycidyl ether-forming reaction. And an epoxy resin composition comprises the novolak resin and the epoxy resin. The novolak resin is expressed by the formula [(n) is 0-10 on the average; R groups are each independently a hydrogen atom, a halogen atom, a 1-8C alkyl group or an aryl group].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199656

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl. C08G 61/02
 C07C 39/17
 C08G 59/32
 C08G 59/62
 C08L 63/00
 // C08G 14/04

(21)Application number : 10-014753

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.1998

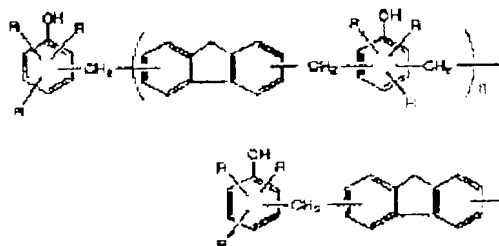
(72)Inventor : AKATSUKA YASUMASA
 NAKAYAMA KOJI
 OSHIMI KATSUHIKO

(54) NOVOLAK RESIN, EPOXY RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novolak resin giving cured products having excellent heat resistance and water resistance, and to provide an epoxy resin giving cured products having excellent heat resistance and water resistance.

SOLUTION: A novolak resin having a structure in which fluorene skeletons are condensed with phenol compounds through methylene groups. An epoxy resin obtained by subjecting the novolak resin to a glycidyl ether-forming reaction. And an epoxy resin composition comprises the novolak resin and the epoxy resin. The novolak resin is expressed by the formula [(n) is 0-10 on the average; R groups are each independently a hydrogen atom, a halogen atom, a 1-8C alkyl group or an aryl group].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-277575

(43) Date of publication of application : 02.10.1992

(51) Int.Cl. C09D161/18
C08G 10/02
// (C09D161/18
C09D161:06)

(21) Application number : 03-063885 (71) Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 05.03.1991 (72) Inventor : KIMURA MORIO
OKAMOTO HIROSHI

(54) MODIFIER FOR COATING MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title modifier which is compounded into a coating material to improve the corrosion resistance of the material by reacting an arom. polycyclic compd. with a phenol and a cross-linker comprising a formaldehyde compd. or dihydroxybenzene compd.

CONSTITUTION: The title modifier comprises a thermoplastic arom. polycyclic resin having an average mol.wt. of 300-1000 and is prepd. by reacting 100mol of an arom. polycyclic compd. (e.g. acenaphthene, naphthalene, or diphenyl ether) with 10-50mol of a phenol (e.g. phenol or a 3-5C alkylphenol) and 50-200mol of at least one cross-linker selected from the group consisting of formaldehyde compds. and dihydroxybenzene compds. (e.g. paraformaldehyde or p-xylylene glycol). The modifier is compounded into a coating material to improve the corrosion resistance of the material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-277576

(43)Date of publication of application : 02.10.1992

(51)Int.Cl. C09D163/00
C09D 5/08
C09D161/18
// (C09D161/18
C09D163:00)

(21)Application number : 03-063887 (71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1991 (72)Inventor : KIMURA MORIO
OKAMOTO HIROSHI

(54) CORROSIONPROOF COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. excellent in corrosion resistance by incorporating a thermoplastic polycyclic arom. resin obtd. by reacting a polycyclic arom. compd. with a phenol and a specific cross-linker, an epoxy resin, and an amine curative into the compsn.

CONSTITUTION: The title compsn. contains as the essential components a thermoplastic polycyclic arom. resin with an average mol.wt. of 300-1000 prepd. by reacting 100mol of an arom. polycyclic compd. (e.g. acenaphthene, naphthalene, or diphenyl ether) with 10-50mol of a phenol (e.g. phenol or a 3-5C alkylphenol) and 50-200mol of at least one cross-linker selected from the group consisting of formaldehyde compds. and dihydroxybenzene compds. (e.g. paraformaldehyde or p-xylylene glycol), an epoxy resin, and an amine curative. The compsn., excellent in corrosion resistance, is suitable for a heavy-duty corrosionproof coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-277578

(43)Date of publication of application : 02.10.1992

(51)Int.Cl. C09D175/04
C09D 5/08
C09D 5/08

(21)Application number : 03-063886

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1991

(72)Inventor : KIMURA MORIO
OKAMOTO HIROSHI

(54) ANTICORROSIVE COATING MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an anticorrosive coating material excellent in anticorrosiveness by incorporating a high-molecular polyol, a polyisocyanate compound, and an inorganic filler into a thermoplastic polycyclic aromatic resin made by reacting a polycyclic aromatic compound with a phenol and a specified cross-linking agent.

CONSTITUTION: 100mol of a polycyclic aromatic compound (e.g. acenaphthene or diphenyl ether) is reacted with 10-50mol of a phenol (e.g. phenol or a 3-5C alkylphenol) and 50-200mol of a cross-linking agent selected between formaldehyde and dihydroxybenzene (e.g. paraformaldehyde) to prepare a thermoplastic polycyclic aromatic resin having an average molecular weight of 300 to 1,000. This resin, a high-molecular polyol, a polyisocyanate compound, and an inorganic filler are used as principal constituents to give an anticorrosive coating material. Because of excellent anticorrosiveness, it is suitable for use as a heavy-duty anticorrosive coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-096915

(43) Date of publication of application : 30.03.1992

(51) Int.Cl. C08G 8/10

(21) Application number : 02-213729

(71) Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22) Date of filing : 14.08.1990

(72) Inventor : KIMURA MORIO
OKAMOTO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF POLYCYCLIC AROMATIC RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin, excellent in compatibility with urethane- based resins, water resistance, etc., and suitable as coating resins, etc., by mixing a polycyclic aromatic compound with phenols, adding a specific amount of a crosslinking agent thereto and further an acid catalyst and carrying out reaction.

CONSTITUTION: With (A) 100 pts.wt. polycyclic aromatic compound such as naphthalene or biphenyl, is mixed (B) 5-50 pts.wt. phenols such as cresol. (C) A crosslinking agent of either (i) an aromatic compound having 2-hydroxymethyl groups or (ii) paraformaldehyde in a molar amount of 0.3-2 times (based on the mixture of A and B) expressed in terms of the hydroxymethyl groups in the component (i) or formaldehyde is added thereto. Furthermore, (D) an acid catalyst such as sulfuric acid is added to carry out reaction, preferably at 90-200° C to afford the objective resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998.2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-176210

(43)Date of publication of application : 15.10.1983

(51)Int.Cl. C08G 14/04
C08G 16/02

(21)Application number : 57-059727 (71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1982 (72)Inventor : OOTA KIHACHIRO
ARAMAKI TAKANORI
OGUSHI HIROBUMI

(54) PRODUCTION OF MODIFIED PHENOLIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a modified phenolic resin excellent in heat resistance, chemical resistance and electrical insulation by a one-step process, by adding a phenol and formaldehyde to a specified condensed aromatic compound and reacting the mixture in the presence of an acid catalyst.

CONSTITUTION: A reaction mixture is prepared by mixing 1mol of at least one aromatic compound selected from the group consisting of acenaphthene, acenaphthylene and derivatives thereof with 1W20mol of a phenol and 0.5W1.0 time mol (with respect to the total molar number of the above condensed aromatic compounds) of formaldehyde. 0.005W0.2mol of an acid catalyst is added to 1kg of the reaction mixture, and the resulting mixture is reacted at a temperature of above 70° C. As the above acid catalyst, sulfuric acid, hydrochloric acid, oxalic acid or p-toluenesulfonic acid is used preferably.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-080766

(43) Date of publication of application : 22.03.1994

(51) Int.Cl. C08G 59/62
 C08L 63/00
 H01L 23/29
 H01L 23/31

(21) Application number : 04-235613

(71) Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 03.09.1992

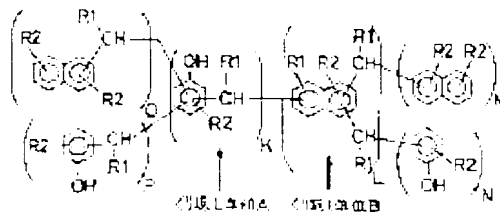
(72) Inventor : WAKAGI SHIGERU

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR ELECTRONIC AND ELECTRIC APPLIANCES

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. which gives a cured article excellent in heat resistance, moisture resistance, etc., by compounding an epoxy resin with a specific polyphenol compd. as a curative.

CONSTITUTION: The compsn. is prepd. by compounding an epoxy resin with a curative comprising a polyphenol compd. having a naphthalene backbone represented by the formula (wherein R1 is H, 1-8C alkyl, allyl, or aryl; R2 is R1 or halogen provided at least one R2 is attached to one arom. ring; $0 < K \leq 25$; $0 < L \leq 25$; $0 < K+L \leq 50$; $0 \leq O \leq 1$; $0 \leq P \leq 1$; $1 \leq O+P \leq 2$; $0 \leq M \leq 2$; $0 \leq N \leq 2$; and $1 \leq M+N \leq 4$).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-274714

(43)Date of publication of application : 08.11.1990

(51)Int.Cl. C08G 8/28

(21)Application number : 01-095366

(71)Applicant : KASHIMA SEKIYU KK

(22)Date of filing : 17.04.1989

(72)Inventor : TSUMURA MASAHIRO
MIYAUCHI HIDEAKI
TAKEDA HARUHIKO**(54) PHENOL RESIN MODIFIED WITH PETROLEUM-DERIVED HEAVY OIL OR PITCH
AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject phenolic resin excellent in heat resistance, oxidation resistance and mechanical strengths by mixing a specified petroleum-derived heavy oil or pitch with a formaldehyde polymer under specified conditions, adding a phenol to the mixture and polycondensing the reaction mixture.

CONSTITUTION: 1mol of a petroleum-derived heavy oil or pitch having an aromatic hydrocarbon fraction (fa) value of 0.40-0.95, an aromatic ring H content (Ha) value of 20-80% is mixed with a formaldehyde polymer (e.g. paraformaldehyde) in an amount of 1 to 10 (in terms of the number of moles of HCHO), and 0.3 to 5mol, per mol of the petroleum-derived heavy oil or pitch, of a phenol (e.g. phenol) is added to the obtained mixture at a rate of 0.05 to 5wt.% based on the total weight of the petroleum-derived heavy oil and pitch, while heating it under agitation in the presence of an acid catalyst (e.g. p-toluenesulfonic acid), and the resulting mixture is polycondensed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199656

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 61/02

C 0 7 C 39/17

C 0 7 C 39/17

C 0 8 G 59/32

C 0 8 G 59/32

59/62

59/62

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-14753

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月12日

東京都千代田区富士見 1丁目11番 2号

(72) 発明者 赤塚 泰昌

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 中山 幸治

埼玉県浦和市西堀 8-17-8

(72) 発明者 押見 克彦

埼玉県与野市上落合 6-11-15

(54) 【発明の名称】 ノボラック型樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

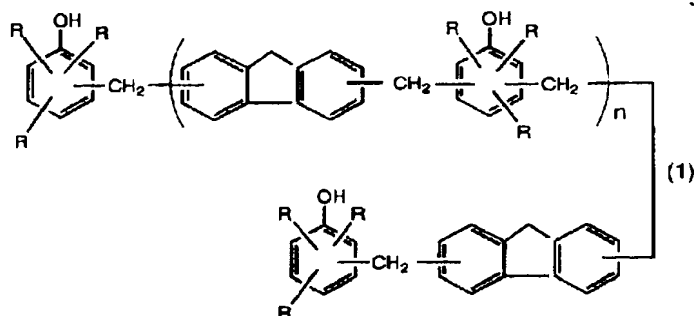
【課題】 その硬化物の耐熱性、耐水性が優れたノボラック型樹脂及びエポキシ樹脂を提供すること

【解決手段】 フルオレン骨格とフェノール類とがメチレン基で縮合された構造を持つノボラック型樹脂、該ノボラック型樹脂をグリシジルエーテル化して得られるエポキシ樹脂、及びこれらの樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)

※【化1】

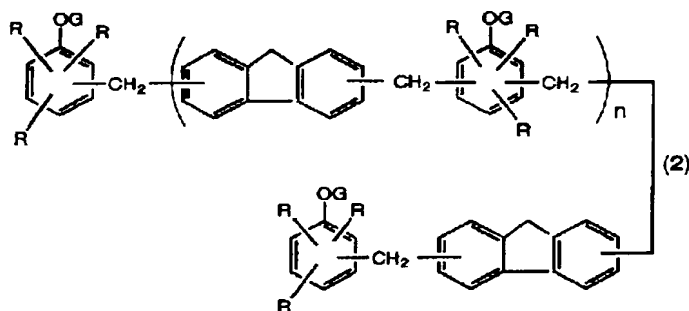


(式中、nは平均値を示し0～10の値を取る。Rは水素原子、フッ素原子、炭素数1～8のアルキル基、アシル基のいずれかを表し、個々のRは互いに同一であっても異なってもよい。)で表されるノボラック型※

※樹脂

【請求項2】式(2)

【化2】



(式中、n、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。OGはグリシジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂

【請求項3】(a)エポキシ樹脂

(b)請求項1記載のノボラック型樹脂

を含有してなるエポキシ樹脂組成物

【請求項4】(a)請求項2記載のエポキシ樹脂

(b)硬化剤

を含有してなるエポキシ樹脂組成物

【請求項5】(a)請求項2記載のエポキシ樹脂

(b)請求項1記載のノボラック型樹脂

を含有してなるエポキシ樹脂組成物

【請求項6】硬化促進剤を含有する請求項3、4及び5のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物

【請求項7】請求項3、4、5及び6のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は耐熱性、耐水性に優れた硬化物を与えるノボラック型樹脂、エポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることができ、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品

性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来、工業的に最も使用されているエポキシ樹脂としてビスフェノールAにエポキシクロヒドリンを反応させて得られる液状および固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂がある。その他液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂はテトラブROMビスフェノールAを反応させて得られる難燃性固形エポキシ樹脂などが汎用エポキシ樹脂として工業的に使用されている。また、特に半導体封止材などの用途において、ポリイソプロピレンノボラックエポキシ樹脂とその硬化剤としてフェノールノボラック樹脂との組合せが一般的に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したような汎用エポキシ樹脂は分子量が大きくなるにつれて、それを硬化して得られる硬化物の強靱性は増加するものの耐熱性が低下するという欠点がある。また、クレゾールノボラックエポキシ樹脂とフェノールノボラック樹脂との組合せにおいて得られる硬化物は耐熱性は高くなるものの、吸水率は高くなるという欠点がある。一方、最近の電子産業などの目まぐるしい発展に伴い、これらに使用される電気絶縁材料は常に要求される耐熱性及び耐水性靱性は益々厳しくなっており、これらの特性に

優れたエポキシ樹脂の出現が待ち望まれている。

【0004】

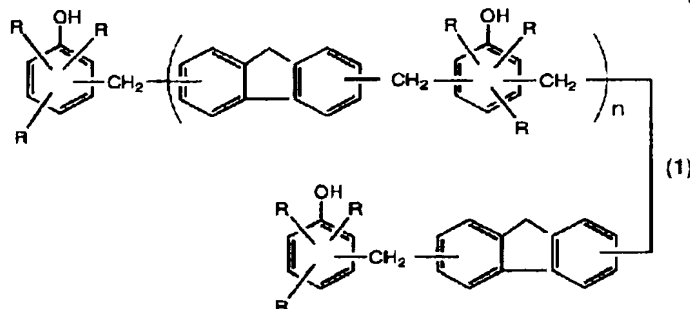
【課題を解決するための手段】本発明者は、このような実状に鑑み、耐熱性及び耐水性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂を求めて鋭意研究した結果、特定の分子構造※

※を有するエポキシ樹脂が、これらの要求を満たすものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち本発明は、(1)式(1)

【0006】

【化3】

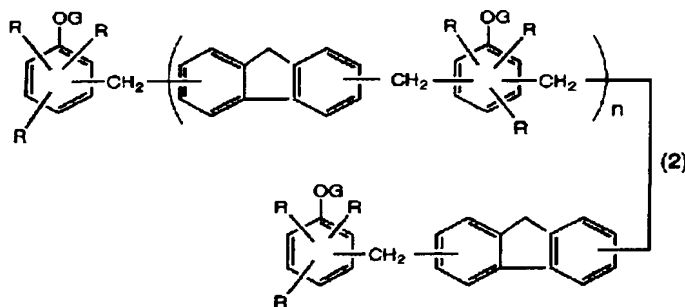


【0007】(式中、nは平均値を示し0~10の値を取る。Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、アリール基のいずれかを表し、個々のRは互いに同一であっても異なってもよい。)で表される※

※ノボラック型樹脂、(2)式(2)

【0008】

【化4】



【0009】(式中、n、Rは式(1)におけるのと同様の意味を表す。Gはグリジル基を表す。)で表されるエポキシ樹脂、(3)。(a)エポキシ樹脂

(b)上記(1)記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(4)。(a)上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b)硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物、

(5)。(a)上記(2)記載のエポキシ樹脂

(b)上記(1)記載のノボラック型樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(6)硬化促進剤を含有する上記(3)、(4)及び(5)のいずれか1項に記載のエ

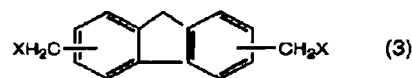
ポキシ樹脂組成物、(7)上記(3)、(4)、(5)及び(6)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】式(1)で表される化合物は例えば式(3)

【0011】

【化5】



【0012】(式中、Xはハロゲン原子、水酸基、又は低級アルコキシ基を表す。)で表される化合物とフェノール類とを酸触媒の存在下で縮合反応させることにより得ることができる。

【0013】式(2)で表される化合物は例えば、式(1)で表される化合物とエポキシドとの反応をアルカリ金属水酸化物の存在下で行うことにより得ることができる。

【0014】式(3)においてハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などが、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基などがそれぞれ好ましい基として挙げられる。

【0015】用いるフェノール類の具体例としては、フェニール、クレゾール、キシレン、ナフチル、ピリメチルフェニール等が挙げられる。これらのフェノール類は1種単独のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

【0016】上記縮合反応を行う場合、フェノール類

5

使用量は式(3)で表される化合物1当量に対して通常1.2～2.0重当、好ましくは1.5～1.5重当である。

【0017】上記縮合反応においては酸触媒を用いるのが好ましく、酸触媒としては種々のものが使用できるが塩酸、硫酸、*p*-トルエンсульホン酸、三酢酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などが好ましく、特に*p*-トルエンсульホン酸、硫酸、塩酸が好ましい。これらの酸触媒の使用量は特に限定されるものではないが、式(3)で表される化合物の0.1～3.0重量%用いるのが好ましい。

【0018】上記縮合反応は無溶剤下で、あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。有機溶剤を使用する場合の具体例としてはメチルセシテル、エチルセシテル、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。有機溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して通常5.0～30.0重量%、好ましくは10.0～25.0重量%である。反応温度は通常40～180℃、反応時間は通常1～10時間である。これらの溶剤は単独で、あるいは数種類を混合して用いることが出

来る。

【0019】反応終了後、反応混合物の水洗浄液のpH値が3～7、好ましくは5～7になるまで水洗処理を行う。水洗処理を行う場合は水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、三酢酸水素ナトリウムさらにはジメチルエタノール、メチルセシテル、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどの有機溶剤などを様々な塩基性物質等を中和剤として用いて処理してもよい。また水洗処理の場合には常法にしたがって行えばよい。例えば反応混合物中に上記中和剤を溶解した水を加え分液抽出操作を繰り返す。

【0020】中和処理を行った後、減圧加熱下で溶剤を留去し生成物の濃縮を行い、式(1)で表される化合物を得ることが出来る。

【0021】式(1)で表される化合物から本発明のポリキリ樹脂を得る方法としてはそれ自体公知の方法が採用できる。例えば前記で得られた式(1)で表される化合物が過剰のトリクロロベンゼン、メチルイソブチルケトン等のアルカリ土類金属水酸化物に溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、または溶剤を加え20～120℃で1～10時間反応させることで本発明のポリキリ樹脂を得ることが出来る。

【0022】本発明のポリキリ樹脂を得る反応においては、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよい。この場合は過剰のアルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加するときに減圧下、または常圧下連続的に水及びトリクロロベンゼンを留去し、更に分液

6

抽出除去し、トリクロロベンゼンに反応系内に連続的に反応方法でもよい。

【0023】また、式(1)で表される化合物をトリクロロベンゼンに溶解混合物にナトリウムベンゼン、カルシウムベンゼン、マグネシウムベンゼン、カルシウムベンゼン等のアルカリ金属水酸化物を触媒として添加し50～150℃で1～5時間反応させて得られる式(1)の化合物のポリキリ樹脂は、この化合物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、再び20～120℃で1～10時間反応させ脱トリクロロ化水素(閉環)させる方法でもよい。

【0024】通常これらの反応において使用されるポリキリ樹脂の量は式(1)で表される化合物の水酸基1当量に対して通常1～2.0重当、好ましくは2～1.0重当である。アルカリ金属水酸化物の使用量は式(1)で表される化合物の水酸基1当量に対して通常0.8～1.5重当、好ましくは0.9～1.1重当である。更に、反応を閉鎖に進行させるためにメタノール、エタノールなどのアルコール類の他、ジメチルエタノール、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。

【0025】アルコール類を使用する場合、その使用量はポリキリ樹脂の量に対して通常2～2.0重量%、好ましくは4～1.5重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はポリキリ樹脂の量に対して通常5～10.0重量%、好ましくは10～9.0重量%である。

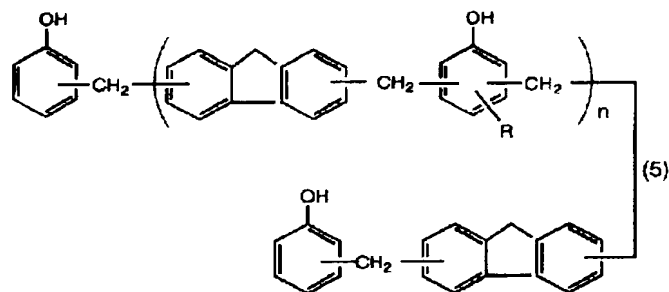
【0026】これらのポリキリ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110～250℃、圧力1.0mmHg以上でトリクロロベンゼン等の添加溶媒などを除去する。また更に加水分解性ポリキリの少ないポリキリ樹脂とするために、得られたポリキリ樹脂を再びトリクロロベンゼン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて更に反応を行い閉環を確実にものにすることもできる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はポリキリ化に使用した式(1)で表される化合物の水酸基1当量に対して通常0.01～0.3重当、好ましくは0.05～0.2重当である。反応温度は通常50～120℃、反応時間は通常0.5～2時間である。

【0027】反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより本発明のポリキリ樹脂が得られる。

【0028】尚、本発明のポリキリ樹脂は、ポリキリ樹脂の構造式における*n*の平均値は、ゲルパーメネーションクロマトグラフィー(GPC)分析などによって測定することが可能である。

【0029】以上、本発明のポリキリ樹脂組成物について説明する。前記(3)、(5)及び(6)記載の本発

【化7】



【0043】で表される本発明のノボラック型樹脂 (A) 170部を得た。得られたノボラック型樹脂 (A) の軟化点は110℃、nの値は0.59 (平均値)、水酸基当量は210 g/e qであった。

【0044】実施例2

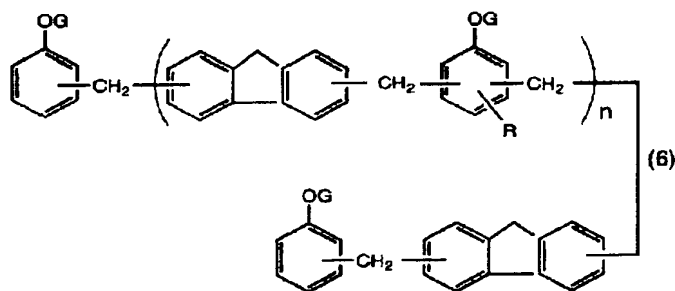
温度計、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスバーンを施しながら実施例1で得られたノボラック型樹脂 (A) 105部、エヒクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド92.5部を仕込み溶解させた。更に45℃に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム (純分99.9%) 20.2部を90分かけて分割添加し、その後更に40℃で2時間、70℃で1時間反応させた。反応終

了後、130℃で加熱減圧下ジメチルスルホキシド及びエヒクロルヒドリンを留去し、残留物に266部のメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

【0045】更にこのメチルイソブチルケトンの溶液を70℃に加熱し30重量%の水酸化ナトリウム水溶液5部を添加し1時間反応させた後、洗浄液のpHが中性となるまで水洗を3回繰り返した。更に水層は分離除去し、ロータリーエボレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、下記式 (6)

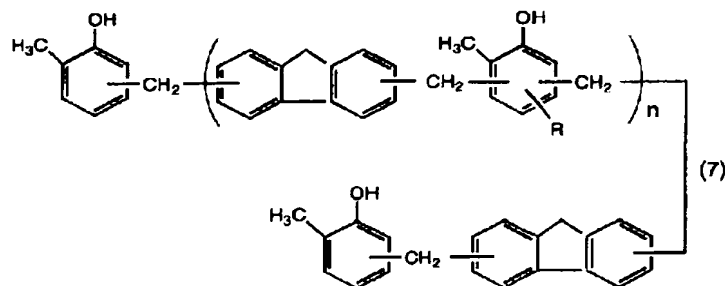
【0046】

【化8】



【0047】(式中、Gはグリシジル基を表す) で表される本発明のエポキシ樹脂 (B) 125部を得た。得られたエポキシ樹脂 (B) の軟化点は89℃、nの値は0.59、エポキシ当量は278 g/e qであった。

【0048】実施例3



【0050】で表されるノボラック型樹脂 (C) 202部を得た。得られたノボラック型樹脂 (C) の軟化点は105℃、nの値は0.65、水酸基当量は222 g/e qであった。

【0051】実施例4

※フェノールの代わりにo-クレゾール216部を用いた以外は実施例1と同様に反応を行い下記式 (7)

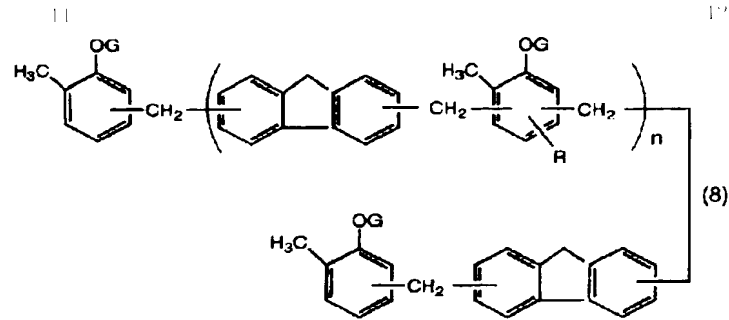
【0049】

【化9】

実施例3で得られたノボラック型樹脂 (C) 111部を用いた以外は実施例2と同様にエポキシ化反応を行い下記式 (8)

【0052】

【化10】



【0053】（式中、Gは式（6）におけるカと意味を表す。）で表される本発明のエポキシ樹脂（D）132部を得た。得られたエポキシ樹脂の軟化点は79℃、n値は0.66、エポキシ当量は291g/eqであった。

【0054】実施例5～6

オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂EOCN1020（エポキシ当量200g/eq、日本化薬製）に対し得られたノボラック型樹脂（A）、（C）、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（TPP）を用い、＊

ガラス転移点

熱機械測定装置（TMA）：真空理工（株）製 TMA-7000

昇温速度：2℃/min、

吸水率

試験片として直径5cm×厚み3mmの円盤型の硬化物を用いて、100℃の水中で24時間煮沸し、その前後※

＊表1の配合物の組成の欄に示す組成で配合して、70℃で15分ロールで混練し、150℃、成形圧力50kg/cm²で180秒間トランスファー成形して、その後160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化せしめて試験片を作成し、ガラス転移点、吸水率を測定した。結果を表1に示す。尚、ガラス転移点及び吸水率の測定条件は次の通りである。また、表1中、配合物の組成の数値は重量部を示す。

【0055】

※の重量変化より算出した（％）

【0056】

【表1】

表1

	実施例5	実施例6
配合物の組成		
EOCN1020	100	100
ノボラック型樹脂（A）	105	
ノボラック型樹脂（C）		111
TPP	1	1
硬化物の物性		
ガラス転移点（℃）	151	152
吸水率（％）	0.81	0.79

【0057】実施例7～10

得られたエポキシ樹脂（B）、（D）に対し硬化剤としてフェニールノボラック（軟化点83℃、水酸基当量106g/eq）、及びノボラック型樹脂（A）を、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン（TPP）を用い、表2の配合物の組成の欄に示す組成で配合して、70℃で15分ロールで混練し、150℃、成形圧力50kg/cm²で180秒間トランスファー成形して、そ

★の後160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化せしめて試験片を作成し、吸水率、曲げ強度を測定した。結果を表2に示す。尚、吸水率及び曲げ強度の測定条件は実施例5～6と同様である。また、表2中、配合物の組成の数値は重量部を示す。

【0058】

【表2】

表2

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配合物の組成				
エポキシ樹脂（B）	100		100	
エポキシ樹脂（D）		100		100
フェニールノボラック	38	36		
ノボラック型樹脂（A）			16	72

13	14			
T P P	1	1	1	1
硬化物の物性				
ガラス転移点 (°C)	156	158	149	151
吸水率 (%)	0.75	0.71	0.63	0.60

【0059】表1～2より本発明のノボラック型樹脂或はノボキシ樹脂の硬化物は、高いガラス転移点及び低い吸水率を示した。

【0060】

【発明の効果】本発明のノボラック型樹脂及びノボキシ※

※樹脂は耐熱性及び耐水性に優れた特性を兼ね備えた硬化物を与えることができ、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジストなど広範囲の用途にきわめて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C08G 14.04

識別記号

F 1

C08G 14.04